Zur Kenntniss

des

Camphers und der Terpene.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Robert Zürrer
von Hausen a. Albis (Ct. Zürich).

ZÜRICH
Druck von Schiller & Co. (B. Cotti)
1886

Zur Kenntniss

des

Camphers und der Terpene.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Robert Zürrer
von Hausen a. Albis (Ct. Zürich).

ZÜRICH
Druck von Schiller & Co. (B. Cotti)
1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548820_0094

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. H. Goldschmidt

in Dankbarkeit und Hochachtung

gewidmet

vom

Verfasser.

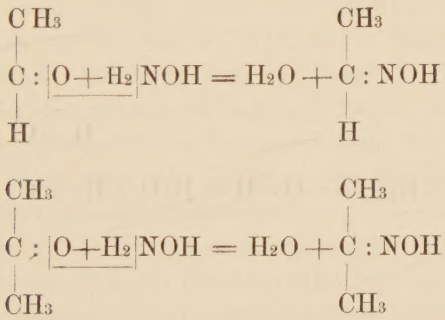
Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 1884 bis Juli 1885 im chemisch-analytischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums in Zürich ausgeführt.

An dieser Stelle erlaube ich mir, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H. Goldschmidt meinen wärmsten Dank auszusprechen, für den Beistand, den er mir während der Ausführung derselben zukommen liess.

Einige diese Untersuchungen betreffende Mittheilungen finden sich in den „Ber. der D. chem. Geschft.“, Bd. XVII, Heft 13 und Bd. XVIII, Heft 11 und 13.

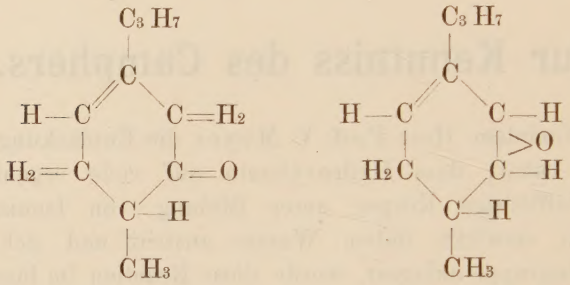
Zur Kenntniss des Camphers.

Nachdem Herr Prof. V. Meyer die Entdeckung gemacht hatte, dass Hydroxylamin auf viele organische sauerstoffhaltige Körper unter Bildung von Isonitrosokörpern einwirkt, indem Wasser austritt und sich die Oximidogruppe anlagert, wurde diese Reaction im hiesigen Laboratorium einem eingehenden Studium unterworfen. Es zeigte sich, dass Hydroxylamin nur dann einwirkt, wenn der Sauerstoff mit beiden Valenzen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist, also als Carbonylsauerstoff vorkommt, wie in den Aldehyden und Ketonen:

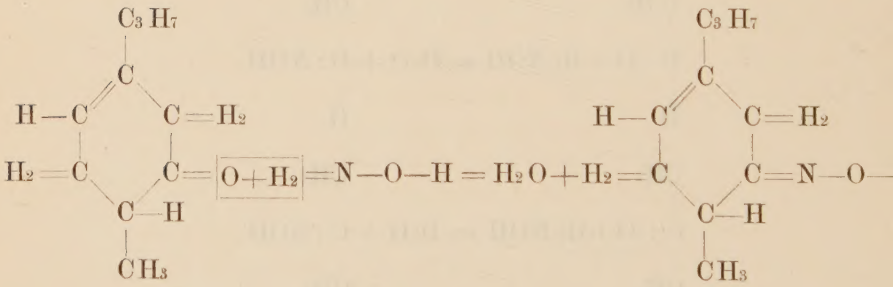


Durch diese Reaction war somit ein Mittel an die Hand gegeben, zu entscheiden, ob in irgend einer Verbindung Carbonylsauerstoff vorhanden ist oder nicht.

Vor circa zwei Jahren zog nun Herr Dr. E. Nägeli den Campher in den Bereich dieser Untersuchungen. Es war bisher unentschieden, ob in dieser Verbindung der Sauerstoff als Carbonylsauerstoff vorhanden sei oder in einer aethylenoxydartiger Bindung:

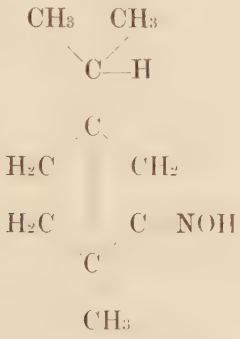


Welche von diesen beiden Formeln die richtige ist, musste sich durch die Hydroxylaminreaction leicht entscheiden lassen. Im ersten Falle musste er damit reagiren unter Bildung eines Oxims:



Im zweiten Falle war eine ähnliche Reaction ausgeschlossen. Selbstverständlich wird die Constitution des Camphoroxims eine andere, wenn man dem Campher anstatt der Kekulé'schen

die neue von Bredt [1]) aufgestellten Constitutionsformel zuerkennt. Unter Annahme dieser Formel wäre das Camphoroxim zu schreiben:



Nägeli erhielt nun beim längern Stehenlassen oder bei circa 24-stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von Campher mit überschüssigem, durch Soda aus dem salzsauren Salz freigemachtem Hydroxylamin einen Körper, der sehr schön krystallisirte, den Schmelzpunkt 115° besass und alle Reactionen eines Oxims zeigte. Er destillirt unter geringer Zersetzung bei 249°—254°, ist in Säuren und in Alkalien löslich, indem er sich mit ihnen zu Salzen vereinigte, und bildet mit Alkoholradicalen Ester. Es sprechen also die Bildungsweise dieses Körpers sowohl, als auch seine Reactionen dafür, dass der Campher den Sauerstoff wirklich als Carbonylsauerstoff enthält.

Mit Acetylchlorid zusammengebracht, reagirte der neue Körper, den Nägeli Camphoroxim nannte, heftig. Er wurde unter starker Salzsäureentwickelung gelöst und auf Wasserzusatz schied sich ein braunes Oel aus. Um dieses zu

[1]) Ann. d. Chemie. 226 pag. 261.

reinigen, löste es Nägeli in Aether, wusch es mit Natronlauge und mit Wasser und vertrieb nach dem Trocknen mit Chlorcalcium den Aether. Die neue Verbindung war unzersetzt flüchtig. Der Siedepunkt lag bei 216° — 218°. Die Formel war nach der Analyse $C_{10}H_{15}N$. Es war also nicht eine Acetylverbindung entstanden, sondern es hatte sich Wasser abgespalten und ein Anhydrid gebildet:

$$C_{10}H_{16}NOH + C_2H_3OCl = C_2H_4O_2 + HCl + C_{10}H_{15}N$$

Nägeli kochte diese Verbindung, die er auch durch Behandlung von Camphoroxim mit Butyrylchlorid erhielt, mit alkoholischem Kali. Es war eine schwache Ammoniakentwickelung zu beobachten, und beim Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Wasser schied sich ein Körper in weissen glänzenden Blättchen aus, der in Alkalien nicht löslich war. Der Analyse zufolge hatte er dieselbe Zusammensetzung wie das Camphoroxim, schmolz aber bei 125°. Nägeli nannte diese Verbindung Isocamphoroxim, da sie mit dem Camphoroxim isomer ist.

Ich habe mich nun damit beschäftigt, einerseits die Constitution des Camphoroximanhydrids $C_{10}H_{15}N$, andererseits die des Isocamphoroxims $C_{10}H_{17}NO$ aufzuklären.

Ueberführung des Camphoroximanhydrids in ein Amidoxim.

Bekanntlich hat Tiemann[1]) gezeigt, dass sich an das Molecül eines Nitrils die Elemente des Hydroxylamins

[1]) Ber. XVII, 126. 1685.

direct anaddiren können. So verwandelt sich z. B. das Benzonitril mit diesem Reagens zusammengebracht in eine Verbindung $C_7H_8N_2O$ nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5C{\equiv}N + \begin{matrix} H_2 \\ \| \\ NOH \end{matrix} = C_6H_5C\begin{matrix} -N-H_2 \\ \| \\ -NOH \end{matrix}$$

Derartige Verbindungen bezeichnete Tiemann als Amidoxime.

Ich untersuchte das Anhydrid des Camphoroxims $C_{10}H_{15}N$ auf sein Verhalten gegenüber Hydroxylamin, ob dasselbe nicht etwa in ähnlicher Weise reagire und in eine Verbindung $C_{10}H_{18}N_2O$ übergehe. Ich versetzte eine abgewogene Menge davon mit ganz wenig Alkohol und fügte Hydroxylamin im Ueberschuss zu. Um eine zu grosse Verdünnung zu vermeiden, machte ich das Hydroxylamin aus seinem salzsauren Salz in der Art frei, dass ich eine abgewogene Menge davon mit sehr wenig Wasser übergoss und dann die genau entsprechende Menge festes Aetznatron hinzugab. — Das Ganze erwärmte ich auf dem Wasserbad in einem Kölbchen am Rückflusskühler mehrere Tage lang, bis sich aus einer kleinen Probe davon auf Zusatz von Salzsäure keine erheblichen Mengen von unangriffenem Anhydrid mehr ausschieden. Dann versetzte ich den Kolbeninhalt mit verdünnter Salzsäure und entfernte noch unangegriffenes Anhydrid durch Ausäthern. Um den entstandenen Körper zu gewinnen, übersättigte ich mit Ammoniak und leitete Kohlensäuregas ein. Bald schieden sich voluminöse weisse Blättchen aus, welche abfiltrirt und auf der Thonplatte abgepresst wurden. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist und Trocknen im Vacuum besassen sie den Schmelzpunkt 101° und waren analysenrein. Die Analyse ergab, dass sich ein Molecül Hydro-

xylamin an ein Molecül Camphoroximanhydrid angelagert hatte und ein Amidoxim entstanden war nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{15}N + H_2NOH = C_{10}H_{15}\begin{matrix}NH_2\\NOH\end{matrix}$$

0.2273 *gr* Substanz gaben 0,2216 *gr* Wasser und 0,5480 *gr* Kohlensäure. 0.1618 *gr* Substanz gaben 22,6 *ccm* feuchten Stickstoff bei 721 *mm* Druck und 17 ° *C.*

	Gefunden:	Berechnet:
C	65,75 %	65,93 %
H	10,82 „	9,89 „
N	15,35 „	15,38 „

Die Eigenschaften der neuen Verbindung stimmten mit denen der Amidoxime überein. Sie löste sich in Säuren und Alkalien auf und wurde aus letzterer Lösung wieder durch Kohlensäuregas unverändert ausgefüllt. Diese Ueberführung in ein Amidoxim liess es sehr wahrscheinlich erscheinen, dass in dem Anhydrid des Camphoroxims ein Nitril vorliege von der Formel $C_9H_{15}CN$.

Verseifung des Camphoroximanhydrids $C_{10}H_{15}N$.

Campholensäure.

Nachdem es mir gelungen, durch vorige Reaction einigen Aufschluss zu erhalten über die Constitution des Camphoroximanhydrids, gieng ich nun daran, die Bildung des Isocamphoroxims und seine Stellung zum Nitril aufzuklären. Kam der Verbindung $C_{10}H_{15}N$ die oben besprochene Constitution zu, so musste es möglich sein, dieselbe in eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$ überzuführen. Ich erhitzte

deshalb das Nitril mit viel ziemlich concentrirtem alkoholischem Kali. Nach einiger Zeit trat deutlicher Ammoniakgeruch auf und eine Probe der Lösung, mit Wasser gefällt, gab einen voluminösen Niederschlag von Isocamphoroxim. Ich erhitzte weiter, bis keine Ammoniakentwickelung mehr nachzuweisen war. Darauf wurde eine Probe mit Wasser versetzt. Sie blieb vollständig klar, es war somit kein Isocamphoroxim mehr vorhanden. Auf Zusatz von verdünnten Säuren aber trat augenblicklich eine milchige Trübung ein und es schied sich auf der Flüssigkeit ein gelbbraunes Oel aus, das sich in Alkalien vollkommen löste. Ich verdünnte nun die gesammte Reactionsmasse mit Wasser und behandelte sie zuerst mit Aether, um Spuren von Isocamphoroxim und harzige Körper, die in geringen Mengen entstanden waren, zu entfernen, worauf ich verdünnte Salzsäure zusetzte. Das sich abscheidende Oel wurde im Scheidetrichter von der Flüssigkeit getrennt und dieser der Körper noch vollständig entzogen durch Ausäthern. Das Oel und der ätherische Auszug wurden zusammengebracht, mit Wasser tüchtig gewaschen, getrocknet und der Aether vertrieben. Da das Oel unzersetzt flüchtig war, so wurde es weiter durch fractionirte Destillation gereinigt. Es gieng bei 254—256° fast Alles über, im Kolben blieb nur eine ganz geringe Menge schwarzer harziger Körper zurück. So gereinigt, stellte die neue Verbindung ein fast farbloses, ziemlich zähflüssiges Oel dar von unangenehmem, ranzigem Geruch. Der neue Körper besass entschieden saure Eigenschaften. In Alkalien löste er sich auf und wurde durch Säuren wieder abgeschieden. Ich nannte ihn *Campholensäure*.

Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{16}O_2$.

I. 0,2292 *gr* Substanz gaben: Kohlensäure 0,5948 *gr*
Wasser 0,2122 „

II.	0,2438 *gr*	Substanz	gaben:	Kohlensäure	0,6331 *gr*
				Wasser	0,2144 „
III.	0,1574 „	„	„	Kohlensäure	0,4083 „
				Wasser	0,1357 „

	Gefunden:		Berechnet:	
	C	H	C	H
I.	70,78	10,29		
II.	70,82	9,77	71,43	9,53
III.	70,72	9,57		

Es war also die Reaction im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$C_9H_{15}C{\equiv}N + 2\,H_2O = NH_3 + C_9H_{15}COOH$$

Calciumsalz der Campholensäure.

Zur Darstellung dieses Salzes bediente ich mich verschiedener Methoden. Ich löste etwas Campholensäure in Natronlauge auf und setzte Chlorcaliumlösung hinzu, doch war auf diese Weise kein verwendbares Product zu erzielen. Dasselbe war der Fall, als ich freie Campholensäure mit aufgeschlämmtem Kreidepulver kochte. Am besten gieng die Darstellung des Salzes auf folgende Art: Ich wog mir aequivalente Mengen von Säure und reinem gebranntem Kalk ab. Erstere löste ich in Alkohol auf und gab die Lösung zu dem abgelöschten, in Wasser suspendirten Kalk. Es entstand ein Niederschlag, der sich aus verdünntem heissem Weingeist umkrystallisiren liess. Beim Erkalten dieser alkoholischen Lösung schied sich das Salz in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln aus, denen der Analyse zufolge die Formel $Ca(C_{10}H_{15}O_2)_2$ zukam.

0,1545 *gr* Substanz gaben 0,0561 *gr* Calciumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet:
Ca	10,69	10,70

Das Kalksalz ist in kaltem Wasser unlöslich, wird aber beim Kochen mit Wasser unter theilweiser Zersetzung gelöst.

Identität der Campholensäure mit Oxycampher.

Vor einiger Zeit haben Kachler und Spitzer aus β Bibromcampher eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ erhalten, die sie als Oxycampher bezeichneten. Den Siedepunkt derselben gaben sie bei 264° an. Bald nach der ersten Publication über die Campholensäure machten sie darauf aufmerksam, dass diese Verbindung vielleicht mit dem Oxycampher identisch sei und erbrachten auch folgenden Beweis dafür:

Wie ich weiter unten zeigen werde, lässt sich das Ammoniumsalz der Campholensäure durch Erhitzen in Isocamphoroxim umwandeln. Kachler und Spitzer stellten das Ammonsalz ihres Oxycamphers dar und erhitzten dasselbe auf 250°. Sie kamen so zu einer Verbindung, die sich mit dem Isocamphoroxim identisch erwies [1]).

Ich habe einen weitern Beweis für die Identität von Campholensäure und Oxycampher durchgeführt: Oxycampher lässt sich nach Swarts [2]) und Kachler und Spitzer [3]) durch

[1]) Ber. XVII, 2400.
[2]) Ber. XV, 2135.
[3]) Ber. XV, 2336.

Salpetersäure in Nitrooxycampher $C_{10}H_{15}NO_4$ umwandeln. Ich untersuchte nun, ob nicht meine Campholensäure dieselbe Verbindung zu geben im Stande sei. Zu dem Zwecke wurde Campholensäure in einen kleinen Kolben gebracht. Dazu gab ich das drei- bis vierfache Gewicht concentrirter Salpetersäure, mit einem Theil Wasser verdünnt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade trat die Reaction ein und wurde bald so heftig, dass ich kühlen musste. Nachdem sich keine Dämpfe von salpetriger Säure mehr entwickelten, erwärmte ich nochmals auf dem Wasserbade, bis die Reaction vollständig vorüber war. Nach dem Erkalten fand sich im Kolben ein gelblichweisser Körper vor, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, in langen, dicken, farblosen Nadeln erhalten wurde. Durch eine Analyse überzeugte ich mich, dass wirklich eine Verbindung $C_{10}H_{15}NO_4$ vorliegt:

0,2656 *gr* Substanz gaben 16,2 *ccm* feuchten Stickstoff bei 19° und 719 *mm* Druck.

	Gefunden:	Berechnet:
N	6,62 %	6,57 %

Der Schmelzpunkt des Körpers wurde bei 163° bis 164° gefunden und änderte sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren nicht. Kachler und Spitzer gaben für ihren Nitrooxycampher den Schmelzpunkt 169° an. Um die Identität des von mir erhaltenen Körpers mit dem Nitrooxycampher vollständig zu beweisen, stellte ich mir Oxycampher nach der Vorschrift von Kachler und Spitzer[1]) dar. 15 *gr* β Bibromcampher wurden mit verdünntem Alkohol (ein Gewichtstheil Alkohol und ein Gewichtstheil

[1]) Monatshefte III, 216.

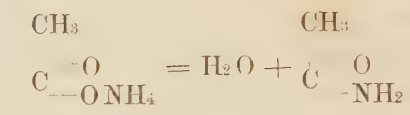
Wasser) und etwas Aether überschichtet und 120 *gr* zweiprocentiges Natriumamalgam zugegeben. Das Ganze wurde auf dem Wasserbade gekocht, bis die Zersetzung des Amalgams vollendet war. Alsdann wurden weitere 120 *gr* zweiprocentiges Natriumamalgam zugefügt und noch sechs Stunden erwärmt. Das Reactionsproduct wurde vom Quecksilber getrennt und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Die so erhaltene Verbindung glich der Campholensäure in allen Theilen. Sie wurde wie diese mit Salpetersäure behandelt. Das resultirende Product war nicht zu unterscheiden von dem aus Campholensäure gewonnenen. Auch hier wurde der Schmelzpunkt bei 163—164° gefunden. Damit war also die Identität von Oxycampher und Campholensäure vollständig bewiesen.

Ueberführung der Campholensäure in Isocamphoroxim, $C_{10}H_{17}NO$.

Die Verbindung $C_{10}H_{15}N$ ist durch ihr Verhalten gegen Hydroxylamin schon als ein Nitril, $C_9H_{15}CN$, charakterisirt worden. Die Campholensäure, die aus ihr durch Verseifung gebildet wird, ist dann die zugehörige Säure $C_9H_{15}COOH$. Als Zwischenproduct der Verseifung ist das Isocamphoroxim $C_{10}H_{17}NO$ nachgewiesen. Es geht schon daraus hervor, dass das Isocamphoroxim das Amid der Campholensäure ist und demselben die Formel $C_9H_{15}CONH_2$ zukommen muss.

Bekanntlich lassen sich Säuren in der Weise in ihre Amide überführen, dass man ihre Ammonsalze erhitzt, so

liefert z. B. essigsaures Ammon beim Erhitzen auf 250° Acetamid:



Essigsaur. Ammon. Acetamid.

Ich versuchte nun, vom campholensauren Ammonium ausgehend, zum Isocamphoroxim zu gelangen. Hierbei verfuhr ich folgendermassen:

In eine unten geschlossene Röhre brachte ich 2 bis 3 *gr* Campholensäure und leitete Ammoniakgas ein, bis die Säure zu einer weissen Masse, dem Ammoniumsalz, erstarrt und die Luft aus der Röhre verdrängt war. Dann schmolz ich rasch zu und erhitzte einige Stunden auf 250°. Nach dem Oeffnen schien sie von derselben weissen Masse erfüllt wie vorher, diese löste sich aber, zum Unterschied von dem Ammoniumsalz, nicht in Wasser. Aus Alkohol umkrystallisirt, lieferte sie die für das Isocamphoroxim charakteristischen glänzenden Blättchen, die bei 124° schmolzen. (Nägeli giebt für Isocamphoroxim den Schmelzpunkt 125° an.) Eine Stickstoffbestimmung bestätigte, dass eine Verbindung $C_{10}H_{17}NO$ vorlag.

0,1797 *gr* Substanz gaben 13,7 *ccm* feuchten Stickstoff bei 22° und 725,5 *mm* Druck.

	Gefunden:	Berechnet:
N	8,28	8,38

Es ist demnach das Isocamphoroxim wirklich das Amid der Campholensäure:

Ueberführung des Isocamphoroxims in Camphoroximanhydrid, $C_{10}H_{15}N$.

Da das Isocamphoroxim als Säureamid erkannt war, so musste es bei Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln in das zugehörige Nitril $C_{10}H_{15}N$ übergehen nach der Gleichung:

$$C_9H_{15}C\begin{matrix}=O\\-N\cdot H_2\end{matrix} = H_2O + C_9H_{15}CN$$

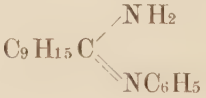
Zur Ausführung dieses Versuches wurden einige Gramm Isocamphoroxim, mit überschüssigem grobgepulvertem Phosphorpentasulfid gut gemischt, in ein Fractionirkölbchen gebracht und erhitzt. Bald entwickelten sich dicke gelbe Dämpfe, die sich zu einer braunen Flüssigkeit condensirten. Diese wurde in Aether gelöst, bestmöglich mit Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und der Aether verdunstet. Das zurückgebliebene Oel war etwas heller geworden, hatte den widrigen Geruch nach Schwefelverbindungen bedeutend verloren und zeigte schon deutlich den gewürzartigen des Nitrils. Es wurde nun der Destillation unterworfen. Die Hauptmasse gieng bei 216° bis 218° über und wurde gesondert aufgefangen. Das Destillat war fast farblos und stimmte im Siedepunkt und Geruch mit dem Camphoroximanhydrid überein, war überhaupt von diesem nicht zu unterscheiden. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{15}N$.

0,1610 *gr* Substanz gaben 14,4 *ccm* feuchten Stickstoff bei 20,5° und 721 *mm* Druck.

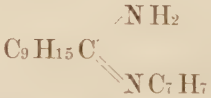
	Gefunden:	Berechnet:
N	9,66	9,39

Durch diese Versuche ist nachgewiesen, dass man ebenso, wie man durch Wasserzuführung von dem Anhydrid $C_{10}H_{15}N$ zum Isocamphoroxim und zur Campholensäure gelangt, auch umgekehrt, durch successive Wasserentziehung, die Campholensäure in Isocamphoroxim und das Anhydrid überführen kann. Diese drei Verbindungen stehen also sicher im Verhältniss von Säure ($C_9H_{15}COOH$ Campholensäure), Säureamid ($C_9H_{15}CONH_2$ Isocamphoroxim) und Nitril ($C_9H_{15}CN$ Camphoroximanhydrid) zu einander.

Neuerdings hat auch Herr Koreff [1]) weitere Beweise erbracht, dass das Anhydrid $C_{10}H_{15}N$ wirklich ein Nitril sein muss. Es geht nämlich beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin und salzsaurem Paratoluidin wie andere Nitrile auch in ein Amidin über:



und



Phenylcamphenylamidin. p-Tolylcamphenylamidin.

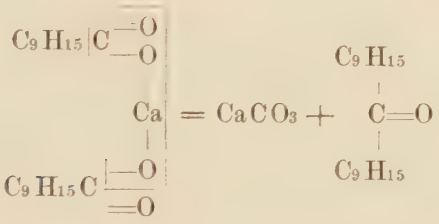
Ferner hat sich herausgestellt, dass das Anhydrid, andauernd mit Zink und Schwefelsäure behandelt, in eine Base $C_{10}H_{19}N$ umgewandelt wird, es sich somit ebenso verhält, wie dies Mendius für die Nitrile nachgewiesen hat.

Versuche zum Abbau der Campholensäure.

Um über die Constitution des Kernes der Campholensäure C_9H_{15} Aufschluss zu erhalten, habe ich das Kalksalz

[1]) Ber. XVIII, 1632.

derselben sowohl für sich, als auch mit ameisensaurem Calcium destillirt. Durch erstere Operation hoffte ich zu einem Ketone zu gelangen, das aus zwei Resten C_9H_{15}, durch die CO gruppe verbunden, zusammengesetzt gewesen wäre.

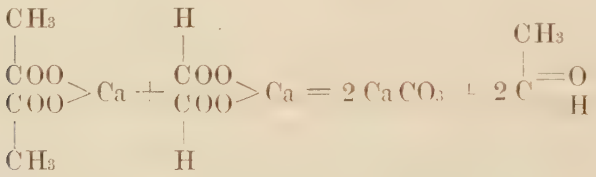


In eine dickwandige Retorte brachte ich campholensaures Calcium und verband dieselbe gasdicht mit einer tubulirten Vorlage. Der ganze Apparat wurde mit der Wasserstrahlpumpe evacuirt. Die Retorte erwärmte ich sehr langsam mit der leuchtenden Gasflamme. Es destillirte eine dunkelbraune Flüssigkeit über, die durch Destillation mit Wasserdampf und nachherige Fractionirung gereinigt wurde. Die Hauptmasse gieng bei 130 -150° über und bildete ein leicht bewegliches Oel von aromatischem, an den des Cedernholzes erinnerndem Geruch. Das erwartete Keton schien sich nicht gebildet zu haben. Ein solches von der Formel $C_{19}H_{30}O$ wäre wahrscheinlich fest gewesen und hätte einen viel höhern Siedepunkt besitzen müssen. Aber auch nach langem Stehen und in einer Kältemischung blieb das Oel flüssig. Auf verschiedene Weise mit Hydroxylamin behandelt, bildete sich kein Isonitrosokörper. Eine Analyse zeigte, dass in der Hauptfraction von 130° bis 140° hauptsächlich ein Kohlenwasserstoff C_9H_{18} enthalten war:

0.2568 *gr* Substanz gaben 0.8149 *gr* Kohlensäure und 0.2612 *gr* Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für C_9H_{16}:
C	86,55	87,10
H	11,30	12,90

Ein ähnliches Resultat wurde erhalten bei der Destillation von campholensaurem Calcium mit ameisensaurem Kalk. Ich hoffte so zu einem Aldehyde zu gelangen. Bekanntlich wird bei der Destillation eines fettsauren Kalksalzes mit ameisensaurem Kalk kein Keton gebildet wie im vorigen Fall, sondern die Ameisensäuregruppe wird zur Aldehydbildung verwendet:



Calciumacetat. Acetaldehyd.

Ich erwartete ein Aldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O$, es wäre also mit dem Campher isomer gewesen, und versprach ein Vergleich dieser beiden Körper interessant zu werden.

In einen Apparat, wie ich ihn zur Destillation des campholensauren Kalkes für sich benützte, brachte ich ein inniges Gemisch der beiden Kalksalze, das ameisensaure Salz im Ueberschuss. Um das Schmelzen der Retorte zu verhindern, erhitzte ich in einem Sandbade. Die Destillation verlief in gleicher Weise wie die oben erwähnte. Es resultirte ein ähnliches Product, das genau

wie das vorige gereinigt wurde. Auch hier schien nur ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen vorzuliegen, da mit Hydroxylamin kein fassbarer Körper zu erhalten war. In beiden Fällen schien also die Carbonylgruppe vollständig abgespalten zu werden und ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen zu entstehen.

Nachdem die Versuche, das Kalksalz der Campholensäure zu destilliren, nicht zu dem gewünschten Resultate geführt hatten, versuchte ich die Säure auf andere Weise abzubauen. A. W. Hofmann[1]) zeigte, dass die Säureamide befähigt sind, bei Gegenwart von Kalilauge ein Wasserstoffatom der Amidgruppe gegen Brom auszutauschen.

$$\begin{array}{l} C_2H_5 \\ | \\ CONH_2 + Br_2 + KOH = KBr + H_2O + \end{array} \begin{array}{l} C_2H_5 \\ | \\ CONHBr \end{array}$$

Diese Bromamide geben aber, mit Kalilauge erwärmt, die CO gruppe und das Brom leicht ab und gehen in Amine über, die ein Kohlenstoffatom weniger enthalten als die ursprüngliche Säure.

$$\begin{array}{l} C_2H_5 \\ | \\ CONHBr + 3\,KOH = H_2O + BrK + K_2CO_3 + \end{array} \begin{array}{l} C_2H_5 \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

Ich hoffte dadurch zunächst zu einem Amin mit neun Kohlenstoffatomen $C_9H_{15}NH_2$ zu gelangen, welches dann, wieder in eine Säure übergeführt, in gleicher Weise weiter abgebaut worden wäre.

[1]) Ber. XV, 407, 752, 762.

Dieser Versuch scheiterte aber an der Eigenschaft des Isocamphoroxims, mit Brom Substitutionsproducte von schmieriger harziger Consistenz zu bilden.

Die nähere Constitution des in der Campholensäure enthaltenen Kernes C_9H_{15} ist also noch ganz unbekannt.

Zur Kenntniss der Terpene.

Vor Kurzem publicirte Wallach [1]) Untersuchungen über Terpene, in welchen er nachwies, dass eine Menge verschiedener aromatischer Oele auf wenige Terpene zurückzuführen sind und der Unterschied dieser Oele hauptsächlich auf unwesentlichen Beimengungen beruht, wodurch sie ihren eigenthümlichen Geruch und etwas andere Eigenschaften erhalten. Gestützt auf seine Arbeiten theilt er die Terpene in folgende Gruppen ein:

I. Hemiterpene.

In diese Gruppe gehören die Terpene von der Formel C_5H_8, z. B. das Isopren und Valerylen. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure polymerisiren sie sich leicht zu Terpenen von der Formel $C_{10}H_{16}$.

II. Eigentliche Terpene.

Verbindungen von der Formel $C_{10}H_{16}$. Diese Gruppe zerfällt in sieben Untergruppen:

1. **Pinen.** Siedet bei 159—160°. Es bildet ein flüssiges *Bromproduct.* Der daraus gewonnene *Nitrosokörper* schmilzt bei 129°. Es addirte ein Mol. Salzsäure, indem es dabei in eine gesättigte

[1]) Annalen der Chemie, 225, 318; 227, 277; 230, 225.

Verbindung übergeht. Das Pinen liegt dem Terebenten, Australen etc. zu Grunde.

2. **Camphen.** Ist fest, schmilzt bei 49—50° und siedet bei 160—161°. Mit Brom bildet es ein *Monobromsubstitutionsproduct.*

3. **Limonen.** Ist flüssig und siedet bei 175—177°. Es bildet ein *Tetrabromid* vom Schmelzpunkt 104—105° und einen *Nitrosokörper,* der bei 71° schmilzt. In aetherischer Lösung mit Salzsäure behandelt, giebt es das bei 49—50° schmelzende *Chlorhydrat* des Dipentens, $C_{10}H_{18}Cl_2$. Es ist im Hesperiden, Citren, Carven etc. enthalten.

4. **Dipenten.** Siedet zwischen 180—182°. Das *Tetrabromid* schmilzt bei 125—126°. Mit Salzsäure vereinigt es sich zu dem bei 49—50° schmelzenden *Chlorhydrat* $C_{10}H_{18}Cl_2$. Es findet sich im Diisopren, Cinen, Cajeputen, Kautschin etc.

5. **Terpinolen.** Siedet bei 185—190° und bildet ein *leicht veränderliches Tetrabromproduct* vom Schmelzpunkt 112—113°.

6. **Sylvestren.** Siedet bei 173—175°, bildet ein *flüssiges Bromproduct* und verbindet sich mit zwei Molecülen Salzsäure zu einer Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$ vom Schmelzpunkt 72°.

7. **Terpinen.** (?) Ist dem Dipenten sehr ähnlich und bildet ein *flüssiges Bromproduct.*

III. Polyterpene.

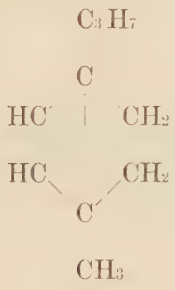
In diese Gruppe gehören Terpene mit mehr als zehn Atomen Kohlenstoff. Sie zerfällt in drei Untergruppen:

1. **Sesquiterpene,** $C_{15}H_{24}$. Sie sieden bei 250—260° Es gehören hieher das Cedren und Cubeben.

2. **Diterpene.** Diesen Terpenen kommt die Formel $C_{20}H_{32}$ zu. Sie sieden über 300°. Ein Repräsentant dieser Gruppe ist das Colophen.

3. **Polyterpene.** Sind hochmoleculare Kohlenwasserstoffe, die nicht unzersetzt flüchtig sind. Ihre Molecularformel ist nicht bekannt, sie ist ein Vielfaches der Terpenformel, also $(C_{10}H_{16})x$. In diese Gruppe gehört der Kautschuk.

Bezüglich der nähern Constitution der einzelnen Klassen der Terpene ist noch nicht viel bekannt. Nur für ein einziges Terpen, das Camphen, hat Wallach eine Constitutionsformel aufgestellt, nämlich die folgende:

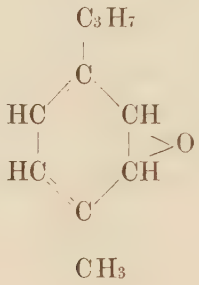


In der folgenden Untersuchung ist es mir gelungen, einige Anhaltspunkte zu finden, die die Aufstellung einer Constitutionsformel des *Limonens* gestatten. Diejenige Verbindung, von der ich ausgieng, war das im Kümmeloel enthaltene Carvol.

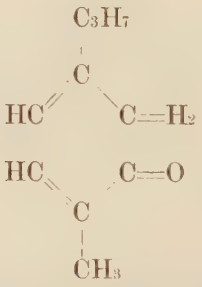
Untersuchungen über Carvol.

Das gewöhnliche Kümmeloel, aus dem Samen von Carum carvi gewonnen, ist bekanntlich ein Gemisch von *Carven* und *Carvol*. Das erstere ist ein Terpen von der

Formel $C_{10}H_{16}$ und gehört nach der Wallach'schen Eintheilung zu der Limonengruppe, da es ein Tetrabromid vom Schmelzpunkt 104° und ein Nitrosoproduct vom Schmelzpunkt 71° bildet. Das Carvol hat die empirische Formel $C_{10}H_{14}O$. Seine Constitution drückte Kekulé durch das Schema:

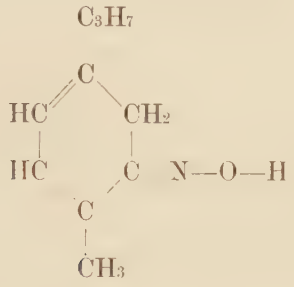


aus. Später wurde aber nachgewiesen, dass der Sauerstoff des Carvols mit beiden Valenzen an ein Kohlenstoffatom gebunden sein muss, die Carvolformel also die folgende ist:

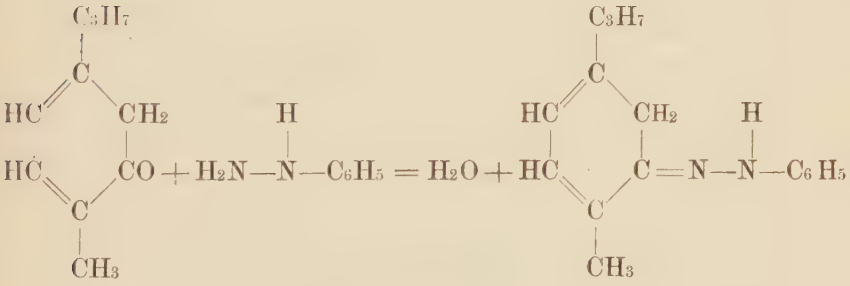


Herr Prof. Goldschmidt machte dies dadurch wahrscheinlich, dass er die Fähigkeit des Carvols, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung

zu reagiren, nachwies [1]). Mit Hydroxylamin erhielt er einen Isonitrosokörper, der bei 66,5° schmolz, sich ganz wie ein Oxim verhielt und Carvoxim genannt wurde. Es kommt ihm somit folgende Formel zu:



Mit Phenylhydrazin bildeten sich prachtvolle Nadeln, die bei circa 106° unter Zersetzung schmolzen und denen die Zusammensetzung $C_{16}H_{20}N_2$ zukam, sie hatten sich also nach folgendem Schema gebildet:



Diese beiden Reactionen beweisen wohl genügend, dass eine Carbonylgruppe in dem Carvol vorhanden ist.

---

[1]) Ber. 1884, 1577.

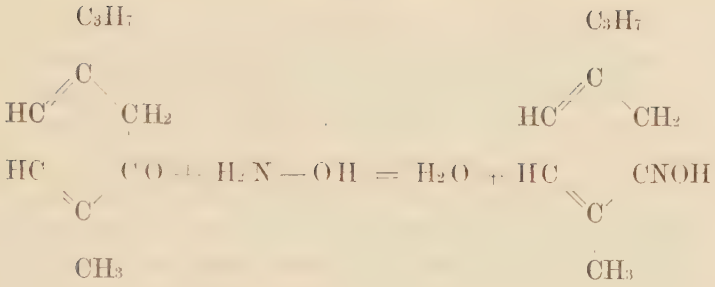
Da die beiden Körper Carven und Carvol neben einander in der Pflanze vorkommen, so lag die Vermuthung nahe, dass in dem Organismus der Pflanze die eine Verbindung aus der andern direct entstehe und ihnen daher wohl analoge Constitutionsformeln zukommen. Es schien mir interessant, die Beziehungen des Carvens zum Carvol zu studiren und womöglich den einen Körper in den andern überzuführen. Wie ich später ausführlicher zeigen werde, ist diese Ueberführung wirklich gelungen und so die beiden Körper in directen Zusammenhang gebracht worden. Es geschah dies auf folgende Weise: Tilden und Shenstone zeigten, dass das Carven, in geeigneter Weise mit Nitrosylchlorid behandet, einen Körper, das Nitrosylchloridhesperiden $C_{10}H_{16}NOCl$, bildet [1]). Dieses verliert beim vorsichtigen Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt 103° Salzsäure und bildet eine Nitrosoverbindung vom Schmelzpunkt 71°, das Nitrosohesperiden $C_{10}H_{15}NO$. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass das Carvoxim und das Nitrosohesperiden identisch seien. Ich habe die Eigenschaften des Nitrosohesperidens und des Carvoxims vergleichend studirt und die beiden Körper in der That identisch gefunden. Auch eine Ueberführung von Carvoxim in Carvol gelang, wodurch, wie weiter unten ausführlich mitgetheilt wird, die Ueberführung von Carven in Carvol effectiv ausgeführt ist.

Carvoxim,

$C_{10}H_{14}NOH$.

Wie schon oben mitgetheilt ist, geht das Carvol mit Hydroxylamin in einen Isonitrosokörper, das Carvoxim, über:

[1]) Journ. of the Chem. Soc. 1877, 554.



Zuerst verfuhr ich bei der Darstellung dieses Körpers in derselben Weise wie beim Campher. Um eine schädliche Verdünnung der Reactionsflüssigkeit zu vermeiden, machte ich das Hydroxylamin frei, indem ich zu der abgewogenen Menge von salzsaurem Hydroxylamin die berechnete Menge Natriumalkoholat zufügte, das Ganze im Ueberschuss zu dem Carvol setzte und auf dem Wasserbade erwärmte. Beim Campher erhielt ich nach dieser Methode in viel kürzerer Zeit bedeutend bessere Ausbeuten der Oximidoverbindung, als wenn ich das salzsaure Hydroxylamin mit Natronlauge oder festem Aetznatron frei machte. Beim Carvol erhielt ich jedoch auf diese Weise immer schmierige halbfeste Producte, die nur äusserst schwierig und unter grossen Verlusten zu reinigen waren. Viel rascher verlief die Reaction, wenn ich das salzsaure Hydroxylamin auf die gewöhnliche Weise mit Natronlauge frei machte und in nicht zu concentrirter Lösung arbeitete. Nach ein- bis zweistündigem Kochen auf dem Wasserbad fiel das Carvoxim beim Verdünnen mit Wasser in schneeweissen krystallinischen Flocken aus, die sich sofort zusammenballten und nach dem Abpressen zum Verarbeiten rein genug waren. Einen Theil krystallisirte ich aus verdünntem Weingeist um und erhielt beim langsamen Verdunsten das Carvoxim in bis zwei

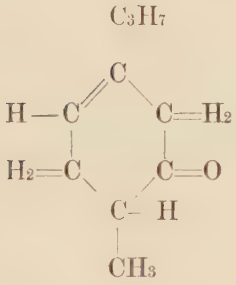
Centimeter langen, derben Platten, die bei 71°, also etwas höher, als Goldschmidt angiebt, schmolzen. Das Carvoxim ist nicht unzersetzt flüchtig. Bei circa 240° destillirt zwar ein Theil über, die grössere Menge wird aber unter Schwärzung und Ammoniakentwickelung zersetzt.

Das Carvoxim spaltet die Oximidogruppe leicht ab, indem Carvol regenerirt wird. Löst man Carvoxim in Alkohol auf und sättigt die Lösung mit Salzsäuregas, so scheidet sich schon nach ein- bis zweitägigem Stehen ein Oel aus, das den charakteristischen Geruch des Carvols besitzt. Schneller geht die Reaction vor sich, wenn man Carvoxim kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Um zu constatiren, dass das ausgeschiedene Oel wirklich Carvol war, versetzte ich dasselbe mit salzsaurem Phenylhydrazin, fügte die nöthige Menge Natriumacetat hinzu, löste in verdünntem Weingeist und erwärmte einige Zeit auf dem Wasserbade. Durch Ausfällen der Lösung mit Wasser erhielt ich einen Körper, der, aus Alkohol umkrystallisirt, lange weisse Nadeln bildete, die sich an der Luft bald unter Bräunung zersetzten. Er schmolz bei 100—105° unter gänzlicher Dissociation. Sowohl der Schmelzpunkt als auch die Eigenschaften, namentlich die Zersetzlichkeit dieser Verbindung, sprechen dafür, dass dieser Körper identisch ist mit dem aus Carvol und Phenylhydrazin gewonnenen. Ausserdem zeigte auch das entstandene Oel genau den gleichen Geruch wie Carvol, war von diesem überhaupt nicht zu unterscheiden. Es war somit die Rückbildung von Carvol bewiesen.

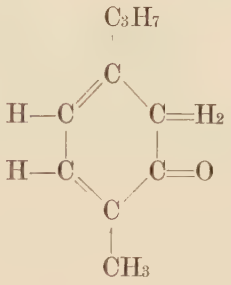
Acetylverbindung des Carvoxims,

$C_{10}H_{14}NOC_2H_3O$.

Nachdem die Existenz einer Carbonylgruppe im Carvol nachgewiesen war, zeigte die so modificirte Carvolformel grosse Aehnlichkeit mit der Campherformel:



Campher.



Carvol.

Diese Aehnlichkeit legte die Vermuthung nahe, dass das Carvoxim ein dem Camphoroxim analoges Verhalten zeigen werde. Diese Voraussetzung trifft aber nicht zu. Camphoroxim und Carvoxim zeigen schon einen Unterschied in der Abspaltbarkeit der Oximidogruppe. Das erstere spaltet dieselbe nur äusserst schwierig ab, aus letzterem wird aber schon beim Erwärmen mit verdünnten Säuren Carvol regenerirt. Die Unähnlichkeit beider Körper war auch zu beobachten bei der Behandlung von Carvoxim mit Acetylchlorid. Ich erhielt ein gelbliches Oel, das sich beim Erhitzen zersetzte. Die Analyse zeigte, dass

ein Acetylkörper $C_{10}H_{14}NOC_2H_3O$ und nicht das erwartete Nitril $C_{10}H_{13}N$ entstanden war:

0,3257 *gr* Substanz gaben 19.9 *ccm* feuchten Stickstoff bei 718,6 *mm* Druck und 21,5° *C.*

	Gefunden:	Berechnet:
N	6,55 %	6,76 %

Die Reaction war also in folgender Weise verlaufen:

$$C_{10}H_{14}NOH + C_2H_3OCl = HCl + C_{10}H_{14}NOC_2H_3O$$

Während das Camphoroxim sich in diesem Falle wie ein Aldoxim verhält, so stimmt das Verhalten des Carvoxims dagegen ganz mit demjenigen der Acetoxime überein.

Methyläther des Carvoxims,

$C_{10}H_{14}NOCH_3$.

Zur weitern Untersuchung des Carvoxims stellte ich mir zunächst den Methyläther desselben dar. Ich erhielt ihn, indem ich Carvoxim in Alkohol löste und dazu die entsprechende Menge Jodmethyl und Natriumalkoholat gab. Bald begann die Ausscheidung von Jodnatrium. Ich erwärmte noch einige Zeit auf dem Wasserbade und verdünnte dann die Reactionsmasse mit Wasser. Es schied sich ein braunes Oel aus, das in Aether aufgenommen wurde. Dieser Lösung entzog ich zunächst etwas unangegriffenes Carvoxim durch kurzes Waschen mit Natronlauge. Dann wusch ich sie noch einige Male mit Wasser und

trocknete sie. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb ein gelbes Oel von eigenthümlichem, an gelbe Rüben erinnerndem Geruch. Da es nicht unzersetzt flüchtig war, sogar schon bei längerem Stehen an der Luft anfieng Carvoxim auszuscheiden, so konnte dasselbe nicht weiter gereinigt werden. Ich liess es zwei bis drei Tage im Vacuum stehen, um etwa noch anhängenden Aether zu verdunsten und unterwarf es dann der Analyse:

0,2377 *gr* Substanz gaben 16,8 *ccm* feuchten Stickstoff bei 21° *C* und 725 *mm* Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{17}NO$:
N	7,67	7,82

Es hatte sich somit der Methyläther in folgender Weise gebildet:

$$C_{10}H_{14}NOH + JCH_3 + C_2H_5ONa = NaJ + C_2H_5OH + C_{10}H_{14}NOCH_3$$

Benzoyläther des Carvoxims,

$C_{10}H_{14}NOC_7H_5O$.

Anlässlich des Vergleiches von Camphoroxim und Carvoxim habe ich gefunden, dass das Carvoxim mit Acetylchlorid sehr leicht reagirt. Um einen Körper zu erhalten, der sich besser charakterisiren liess als der flüssige Acetylkörper, versuchte ich die analoge Benzoylverbindung darzustellen. Zu dem Zwecke löste ich Carvoxim in Aether und setzte die berechnete Menge Benzoylchlorid zu. Sofort trat heftige Reaction ein, es entwickelte sich Salzsäure und

nach dem Erkalten erstarrte das Ganze zu einer weissen krystallinischen Masse. Ich brachte diese auf eine Thonplatte und presste sie gut ab. Die neue Verbindung liess sich sehr gut aus Petroläther umkrystallisiren. Sie wird, so behandelt, in derben, büschelförmig angeordneten, weissen, glänzenden Nadeln erhalten, die bei 95° schmelzen und in Alkohol und Benzol leicht, in kaltem Ligroin schwer löslich sind. Die Analyse bewies die Formel $C_{10}H_{14}NOC_7H_5O$.

0,1706 *gr* Substanz gaben 8,1 *ccm* feuchten Stickstoff bei 21° *C* und 724 *mm* Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_2$:
N	5,15 %	5,25 %

Es hatte also die Benzoylgruppe den Wasserstoff der Oximidogruppe ersetzt:

$$C_{10}H_{14}NO\boxed{H+Cl}COC_6H_5 = HCl + C_{10}H_{14}NOCOC_6H_5$$

Einwirkung von Salzsäure auf Carvoxim.

Hydrochlorcarvoxim,

$C_{10}H_{15}ClNOH$.

Zunächst beabsichtigte ich, durch die Einwirkung von Salzsäuregas auf Carvoxim dessen salzsaures Salz zu erhalten. Auch hoffte ich zu erfahren, ob das Carvoxim ähnlich den Terpenen fähig sei, Salzsäure direct zu addiren, indem eine doppelte Bindung gelöst wird.

Zur Ausführung des ersten Versuches wurde Carvoxim in Aether gelöst und gut getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Sofort schied sich eine weisse voluminöse Krystallmasse aus. Dann wurde das Einleiten unterbrochen, da, wie es sich gezeigt hatte, ein Ueberschuss von Salzsäure den Niederschlag wieder löste. Die Krystalle wurden auf der Thonplatte abgepresst, allein, sobald sie der Luft ausgesetzt wurden, fingen sie an zu zerfliessen. Frisch gefällt und möglichst schnell getrocknet, schmolzen sie unter gänzlicher Zersetzung bei circa 100°. Bei Versuchen, den Körper aus verdünntem Weingeist umzukrystallisiren, sank der Schmelzpunkt sofort auf 71°, und war demnach Carvoxim rückgebildet worden. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle sind daher wohl das salzsaure Salz des Carvoxims $C_{10}H_{14}NOH, HCl$. Es ist aber äusserst unbeständig und geht schon beim Umkrystallisiren in Carvoxim über. Mit kaltem Wasser zusammengebracht, wird es ebenfalls augenblicklich unter Carvoximabscheidung zersetzt.

Zu einem ganz andern Resultat gelangt man aber, wenn man in folgender Weise verfährt: Carvoxim wird in Methylalkohol gelöst und in diese Lösung getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Um eine zu grosse Erwärmung zu vermeiden, kühlt man mit kaltem Wasser. Sobald die Salzsäure nicht mehr absorbirt wird, giesst man die Lösung in Wasser. Es scheidet sich ein weisser voluminöser Niederschlag aus. Derselbe wird abfiltrirt, getrocknet und aus Ligroin umkrystallisirt. Er ist in diesem Lösungsmittel sehr schwer löslich, muss daher einige Zeit damit gekocht werden. Beim langsamen Erkalten der Ligroinlösung wird der Körper in ausgezeichneten Krystallen erhalten. So gereinigt, stellt er weisse glänzende Prismen und Tafeln vom Schmelzpunkt 132.5° vor. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in kaltem

Ligroin. In kalter Natronlauge löst er sich auf und wird durch Kohlensäure wieder unverändert gefällt. Die Analyse ergab, dass der Körper mit salzsaurem Carvoxim isomer ist.

0,2051 *gr* Substanz gaben 0,1461 *gr* Chlorsilber.

0,2556 *gr* Substanz gaben 16,6 *ccm* feuchten Stickstoff bei 15° *C* und einem Druck von 711,5 *mm*.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{16}ClNO$:
Cl	17,62	17,62
N	6,95	7,11

Die neue Verbindung unterscheidet sich vollständig von dem salzsauren Salz des Carvoxims. Durch kaltes Wasser wird sie nicht zersetzt, auch kann sie beliebig umkrystallisirt werden, ohne den Schmelzpunkt zu ändern. Bei circa 100°, also bei seinem Schmelzpunkt, wird das salzsaure Salz gespalten, während der neue Körper erst bei circa 160°, also 30° über seinem Schmelzpunkt, Zersetzung erleidet. In diesem Falle dürfte also die Salzsäure in das Molecül des Carvoxims eingetreten sein, unter Lösung einer doppelten Bindung:

$$C_{10}H_{14}NOH + HCl = C_{10}H_{15}ClNOH$$

Bekanntlich addiren die Terpene in dieser Weise Chlorwasserstoff, es spricht also diese Reaction für eine Aehnlichkeit des Carvols mit den Terpenen. Die eben beschriebene Verbindung $C_{10}H_{16}NOCl$ nannte ich *Hydrochlorcarvoxim*.

Benzoyläther des Hydrochlorcarvoxims,

$C_{10}H_{15}ClNOCOC_6H_5$.

Dass die Oximgruppe im Hydrochlorcarvoxim noch enthalten ist, geht schon aus der Löslichkeit dieses Körpers in Natronlauge hervor. Sie wird weiter bewiesen durch die Fähigkeit des Körpers, einen Benzoyläther zu bilden. In der That wurde eine dem Benzoyläther des Carvoxims analoge Verbindung durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydrochlorcarvoxim erhalten.

Bei der Darstellung derselben wurde genau so vorfahren wie bei der Darstellung des Carvoximbenzoyläthers. Hydrochlorcarvoxim wurde in Aether gelöst und die berechnete Menge Benzoylchlorid hinzugegeben. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine weissliche krystallinische Masse. Diese wurde aus Ligroin umkrystallisirt und so in büschelförmig angeordneten, spiessförmigen, weissen Nadeln erhalten, welche bei 114—115° schmolzen. Sie waren in kaltem Ligroin schwer löslich. Die Analyse ergab, dass die Verbindung $C_{17}H_{20}NClO_2$ vorliege.

0,1855 *gr* Substanz gaben 0,0888 *gr* AgCl.

0,2383 *gr* Substanz gaben 10,2 *ccm* feuchten Stickstoff bei 22° *C* und 725 *mm* Druck.

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	11,85	11,62
N	4,64	4,58

Identität von Carvoxim und Nitrosohesperiden.

Schon in der Einleitung wurde der Gedanken ausgesprochen, dass Nitrosohesperiden und Carvoxim identisch seien. Sie besitzen beide den Schmelzpunkt 71°, ferner sprach für diese Identität die Löslichkeit des Nitrosohesperidens in Säuren und Alkalien. Um die Frage nach der Identität zu entscheiden, stellte ich mir Nitrosohesperiden nach Tilden und Shenstone's Vorschrift dar. In eine auf —10° abgekühlte Lösung von einem Theil Carven in fünf Theilen Methylalkohol wurde in langsamem Strome Nitrosylchlorid eingeleitet, bis sich der entstandene Niederschlag nicht mehr vermehrte. Dann wurde rasch abfiltrirt, mit etwas Alkohol nachgewaschen und der Körper auf der Thonplatte abgepresst. So behandelt, wurde er in weissen glänzenden Blättchen erhalten. Tilden und Shenstone nennen die auf diese Weise erhaltene Verbindung $C_{10}H_{16}NOCl$ Hesperidennitrosylchlorid. Ich erhitzte dieselbe nun nach der Vorschrift von Tilden und Shenstone in Portionen von je einem Gramm im Schwefelsäurebad bis zum Schmelzen. Die eben geschmolzene Masse brachte ich durch Eintauchen in Eiswasser zum Erstarren und krystallisirte sie dann aus Alkohol um. Das so dargestellte Nitrosohesperiden zeigte sowohl in seinem Aeussern, als auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen grosse Aehnlichkeit mit dem Carvoxim. Es krystallisirte in ähnlichen Plättchen, war löslich in Alkohol, Aether und Benzol und bildete wie Carvoxim mit Säuren und Alkalien Salze.

Noch sei hier erwähnt, dass es gar nicht nöthig ist, wie Tilden und Shenstone angeben, die Verbindung

$C_{10}H_{16}NOCl$ zu schmelzen; vielmehr gelingt die Umwandlung in Carvoxim weit glatter, wenn man das Nitrosylchloridhesperiden kurze Zeit mit Alkohol kocht. Wird die klare Lösung dann in Wasser gegossen, so scheidet sich ein Oel aus, das beim Stehenlassen, oder rascher mit einem Carvoximkrystall in Berührung gebracht, zu den für das Nitrosohesperiden charakteristischen Plättchen erstarrt. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 70 - 71°. Der Körper zeigte sämmtliche Reactionen, die weiter unten für das Nitrosohesperiden mitgetheilt werden.

Ich behandelte nun das Nitrosohesperiden in genau gleicher Weise mit Salzsäuregas, wie bei der Darstellung des Hydrochlorcarvoxims aus Carvoxim beschrieben ist. Es wurde, in Methylalkohol gelöst, mit getrocknetem Salzsäuregas gesättigt und dann mit Wasser gefällt. Hiebei bildete sich derselbe voluminöse Niederschlag, wie er bei der Darstellung des Hydrochlorcarvoxims beschrieben ist. Aus heissem Ligroin umkrystallisirt, bildeten sich beim Erkalten ganz ähnliche Krystalle vom Schmelzpunkt 132,5°.

Um weitere Beweise für die Identität zu haben, versuchte ich, das Nitrosohesperiden in einen Benzoylkörper überzuführen. Ich verfuhr dabei in derselben Weise wie beim Carvoxim. Eine abgewogene Menge Nitrosohesperiden wurde in Aether gelöst und mit der entsprechenden Menge Benzoylchlorid zusammengebracht. Es war starke Salzsäureentwickelung zu beobachten und nach dem Erkalten hinterblieb eine weissliche krystallinische Masse, die, aus heissem Ligroin umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 95° und dieselben Krystallformen besass, wie sie der Benzoyläther des Carvoxims zeigte. Um mich zu überzeugen, dass die Verbindung $C_{10}H_{11}NOC_7H_5O$ vorliege, unterwarf ich sie der Analyse.

0,2206 *gr* Substanz gaben 10,8 *ccm* feuchten Stickstoff bei 20° *C* und 723 *mm* Druck.

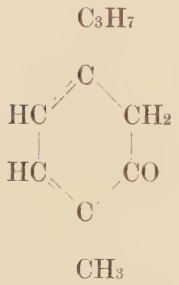
	Gefunden:	Berechnet:
N	5,37	5,23

Durch diese Versuche ist die Identität von Nitrosohesperiden und Carvoxim erwiesen.

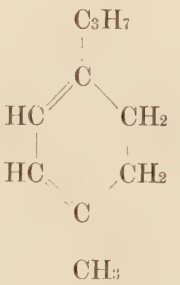
Ueberführung von Carven in Carvol.

In der Einleitung wurde der Gedanke ausgesprochen, dass es vielleicht möglich sei, das Carven in das Carvol überzuführen und damit den Process, den die Pflanze in noch unerklärter Weise vollführt, künstlich auf einem andern Wege durchzuführen. Durch den Identitätsbeweis für Carvoxim und Nitrosohesperiden ist diese Ueberführung auch als gelungen zu betrachten. Die beiden im Kümmeloel vorkommenden Körper sind in genetischen Zusammenhang gebracht, da ja ersteres aus Carven erhalten wird und Carvoxim aber in Carvol überführbar ist, wie schon oben gezeigt wurde. Ich stellte mir auch direct etwas Carvol aus Carven dar, indem ich aus Carven gewonnenes Carvoxim (Nitrosohesperiden) mit verdünnter Schwefelsäure erwärmte. Es schied sich ein Oel aus, das intensiven Carvolgeruch besass und mit Phenylhydrazin die charakteristischen, bei 100—106° schmelzenden Nadeln der Verbindung $C_{10}H_{11}NNHC_6H_5$ gab. Daraus, dass sämmtliche Oele der Limonengruppe dasselbe bei 71° schmelzende Nitrosohesperiden geben, und dieses Nitrosohesperiden mit Carvoxim identisch ist, folgt, dass das Carven und mit ihm

sämmtliche Terpene dieser Gruppe eine dem Carvol analoge Constitution besitzen müssen. Wäre also die Constitution des Carvols mit Sicherheit bekannt, so wäre damit auch diejenige der Limonene gegeben. Gehen wir von der bisher für Carvol angenommenen Formel aus, so wäre das Carven folgendermassen constituirt:



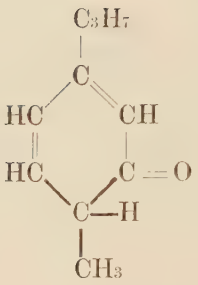
Carvol.



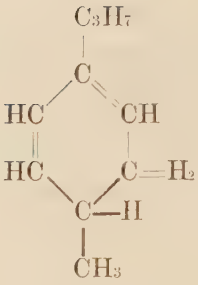
Carven.

Nun sind aber das Carvol und das Carven optisch active Körper. Die Activität wurde erst kürzlich von Neuem von Flückiger [1]) bestimmt. Bekanntlich sind aber nur solche Körper optisch activ, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Diese beiden Formeln besitzen aber kein asymmetrisches Kohlenstoffatom, vermögen also die Activität von Carvol und Carven nicht zu erklären. Sie verlieren daher an Wahrscheinlichkeit. Eher ständen mit dieser Thatsache die folgenden Formeln in Einklang:

[1]) Ber. XVII, Ref. 358.



Carvol.



Carven.

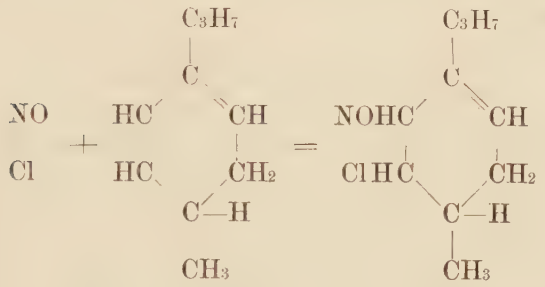
Das asymmetrische Kohlenstoffatom ist hier das mit der CH_3gruppe verbundene. Eine Valenz desselben ist durch $H-\overset{\|}{C}\diagdown$, die zweite durch $\overset{|}{C}\equiv H_3$, die dritte durch $\diagup\overset{|}{C}=H_2$, resp. $\diagup\overset{|}{C}=O$ und die vierte durch Wasserstoff abgesättigt. Wir haben somit ein asymmetrisches Kohlenstoffatom in diesen Formeln, wodurch die optische Activität erklärt ist.

Die Constitution des Nitrosylchloridhesperidens,

$C_{10}H_{16}NOCl$.

Es bleibt nun noch übrig die Constitution der Verbindung $C_{10}H_{16}NOCl$, aus Carven mittelst Nitrosylchlorid gewonnen, aufzuklären. Die Vorschrift von Tilden und Shenstone zur Darstellung dieses Körpers wurde schon oben gegeben. Sie scheinen dieses Nitrosylchloridhesperiden

als einfaches Additionsproduct aufzufassen, die Entstehung des Körpers wäre dann so zu verstehen, dass sich die beiden Radicale des Nitrosylchlorids NO und Cl an eine doppelte Bindung des Terpens anlagern.



Gegen diese Auffassung des Nitrosylchloridhesperidens spricht aber die leichte Ueberführbarkeit desselben in Carvoxim, denn wie ich schon früher erwähnte, braucht man dasselbe gar nicht zu schmelzen, sondern gelingt dessen Umwandlung weit glatter durch kurzes Kochen mit Alkohol. Diese Ueberführung lässt sich aber mit der Formel $C_{10}H_{16}<\begin{matrix}NO\\Cl\end{matrix}$ nicht in Einklang bringen, da bei der Ueberführung einer solchen Verbindung in das Carvoxim $C_{10}H_{14}{=}NOH$ eine weitgehende Aenderung der Lagerung der Atome vor sich gehen müsste. Dass eine solche aber durch blosses Kochen mit Alkohol hervorgerufen werden könnte, ist äusserst unwahrscheinlich. Auch die Annahme, dass das Nitrosylchloridhesperiden beim Kochen mit Alkohol in das Terpen und Nitrosylchlorid zerfällt und diese dann bei höherer Temperatur unter Carvoximbildung auf einander reagiren, ist nicht statthaft, denn, wie Versuche ergeben haben, erhält man bei Einwirkung von Nitrosyl-

chlorid auf die Limonene bei höherer Temperatur kein Carvoxim, sondern nur harzartige Producte.

Ich stelle mir die Entstehung des Nitrosylchloridhesperidens in der Weise vor, dass das Nitrosylchlorid auf eine CH_2gruppe des Limonens unter Wasserabspaltung einwirkt:

$$C_{10}H_{14}H_2 + NOCl = H_2O + C_{10}H_{14} : NCl$$

Dass dann aus dem Chlorimid, $C_{10}H_{14}NCl$, eine Verbindung $C_{10}H_{15}ClNO$ entsteht, wäre auf zwei Arten möglich. Erstens einmal könnte sich das entstandene Wasser an das Chlorimid anlagern in der Weise, wie im *Terpenhydrat*, $C_{10}H_{16}H_2O$ und im *Terpin*, $C_{10}H_{16}(2H_2O)$, Wassermolecüle gebunden sind. Der Körper wäre dann zu schreiben $(HOH)C_{10}H_{14} : NCl$.

Andererseits wäre es aber auch möglich, dass das Chlorimid, $C_{10}H_{14}NCl$, sofort durch das entstandene Wasser zerlegt wird nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{14} : NCl + HOH = HCl + C_{10}H_{14}NOH$$

Es würde also Carvoxim gebildet, das sich aber mit der entstehenden Salzsäure sofort zu einem Hydrochlorcarvoxim vereinigt. Dass das Nitrosylchloridhesperiden identisch sei mit dem salzsauren Carvoxim, ist von vorneherein ausgeschlossen, da ersterer Körper sehr beständig ist, während das letztere, wie früher gezeigt wurde, kaum zu isoliren ist und sich mit Wasser, Alkohol oder an der Luft sofort zersetzt. Mit dem früher beschriebenen Hydrochlorcarvoxim kann aber das Nitrosylchloridhesperiden nicht identisch sein, da es sich von demselben im Schmelzpunkt um $29\frac{1}{2}^0$ unterscheidet, ganz anders krystallisirt und, schon auf 103^0 erhitzt, sich unter Salzsäureentwickelung zersetzt,

während der Zersetzungspunkt des Hydrochlorcarvoxims erst bei 160° liegt. Da aber das Carvoxim zwei doppelte Bindungen besitzt, so wäre es möglich, dass in diesem Falle sich die Salzsäure an die andere Doppelbindung anlagert, so dass die Isomerie von Hydrochlorcarvoxim und Nitrosylchloridhesperiden durch die an verschiedenen Stellen des Kernes erfolgte Salzsäureanlagerung zu erklären wäre. Dann aber müssten beide Verbindungen ein ähnliches chemisches Verhalten zeigen. Da ja auch das Nitrosylchloridhesperiden eine Oximidogruppe besitzen würde, so müsste mit Benzoylchlorid eine dem Hydrochlorcarvoximbenzoyläther isomere Verbindung entstehen. Auch müsste es sich in Natronlauge lösen und durch Kohlensäuregas wieder unverändert ausgefällt werden. Es wurde das Nitrosylchloridhesperiden mit diesen Reagentien zusammengebracht. Mit Benzoylchlorid trat gar keine Reaction ein, ebensowenig mit Acetylchlorid. Es löste sich in letzterem beim Erwärmen auf, aber ohne dass sich Salzsäure entwickelte. Beim Erkalten schied es sich dann wieder unverändert aus. In kalter Natronlauge löste es sich nicht auf, beim Erwärmen aber zersetzte es sich vollständig.

Das indifferente Verhalten des Nitrosylchloridhesperidens gegen Natronlauge und gegen Säurechloride spricht also dagegen, dass in dieser Verbindung die Oximidogruppe enthalten ist. Es bleibt daher wohl nichts anderes übrig, als provisorisch wenigstens die Chlorimidformel $(HOH)C_{10}H_{14}:NCl$ anzunehmen. Dass das Chlor in dieser Verbindung erst bei höherer Temperatur durch Hydroxyl ersetzt wird, ist leicht zu begreifen, wenn man bedenkt, dass in den analog constituirten *Chinonchlorimiden* das Chlor auch sehr fest an den Stickstoff gebunden ist. Die Entstehung des Carvoxims aus dem Körper $(HOH)C_{10}H_{14}:NCl$ beim Kochen mit Alkohol ist

so zu erklären, dass bei der höheren Temperatur zugleich Wasserabspaltung und Umwandlung des Chlorimids in die Oximidoverbindung erfolgt. Wird der Körper $(HOH)C_{10}H_{14}:NCl$ in das Carvoxim durch Schmelzen übergeführt, so dürfte der Process wohl so verlaufen, dass sich Wasser abspaltet, dieses dann Carvoxim und Chlorwasserstoff erzeugt, und dass sich diese beiden zu dem salzsauren Carvoxim vereinigen:

$$(HOH)C_{10}H_{14}:NCl = C_{10}H_{14}:NOH, HCl$$

Ich habe nämlich die Bildung von salzsaurem Carvoxim bei dem Schmelzprocess nachgewiesen. Wie schon Tilden und Shenstone angeben, muss man nach vollendeter Schmelzung des Nitrosylchloridhesperidens die Erwärmung unterbrechen, ehe Salzsäureentwickelung eintritt, da man sonst nur schmierige Producte erhält. Es ist also die Salzsäure noch in der geschmolzenen Masse vorhanden. Wenn man diese dann in Alkohol löst, zeigt die Lösung deutlich saure Reaction, und nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt Carvoxim. Die geschmolzene Masse ist also offenbar salzsaures Carvoxim, das durch den Alkohol in seine Componenten zerlegt wird.

Bromirung des Nitrosylchloridhesperidens.

Um über die Doppelbindungen in dem Nitrosylchloridhesperiden einigen Aufschluss zu erhalten, unterwarf ich dasselbe der Bromirung. Es wurde etwas von dem Körper in Chloroform gelöst und Brom tropfenweise zugegeben. Dasselbe wurde sofort absorbirt. Es wurde

so lange mit dem Bromzusatz fortgefahren, als die Flüssigkeit farblos blieb. Als dauernde Rothfärbung eintrat, verdunstete ich die Lösung rasch im Vacuum. Es blieben röthlich gefärbte Krystalle zurück, die in Alkohol beinahe unlöslich waren, so dass sie durch Waschen damit leicht rein erhalten wurden. So behandelt, bildeten sie weisse Nädelchen, die bei 130—131° schmolzen. Sie zersetzten sich leicht. Bei einem Versuche, sie aus heissem Alkohol umzukrystallisiren, trat Zersetzung ein. Es entwickelten sich saure Dämpfe und der Schmelzpunkt sank rasch auf circa 119°. Der Analyse zufolge hatten sich zwei Bromatome, wahrscheinlich unter Lösung einer doppelten Bindung, angelagert.

Eine Chlorbrombestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2901 *gr* Substanz gaben 0,0137 *gr* Silber und 0,4066 *gr* Chlor- und Bromsilber. Dieses Gemenge wurde durch Erhitzen im Chlorstrom in Chlorsilber umgewandelt und wog dann 0,3379 *gr*.

	Gefunden:	Berechnet:
Br	44,82 %	44,26 %
Cl	10,46 %	9,58 %

Das Nitrosylchloridhesperiden vermag also genau so viel Brom aufzunehmen, als das Carvoxim selbst, das nach Tilden und Shenstone eine Verbindung $C_{10}H_{15}Br_2NO$ liefert.

Bromirung von Hydrochlorcarvoxim.

Ich untersuchte auch das dem Nitrosylchloridhesperiden isomere Hydrochlorcarvoxim auf sein Verhalten gegen Brom. Dabei verfuhr ich genau in derselben Weise wie beim

Nitrosylchloridhesperiden. Etwas Hydrochlorcarvoxim wurde in Chloroform gelöst und Brom zugetropft. Auch hier wurde es im Anfang sofort aufgenommen. Als die Reaction beendet war, verdunstete ich das Lösungsmittel im Vacuum. Es hinterblieben wieder röthliche Krystalle, die in Alkohol leichter löslich waren als das Dibromhesperidennitrosylchlorid. Es war aber nicht möglich, sie zu reinigen und zu analysiren, da sie sich sehr leicht zersetzten.

Versuche mit dem Nitrosoterpen vom Schmelzpunkt 129°.

Es schien mir interessant, auch einige Untersuchungen über das Isomere des Carvoxims, das Nitrosoterpen, anzustellen. Zeigte es ein ähnliches Verhalten wie das Carvoxim, so war die Möglichkeit vorhanden, zu einem Isomeren des Carvols zu gelangen, das zu dem *Pinen* in ähnlicher Beziehung gestanden wäre, wie das Carvol zum Carven.

Zuerst stellte ich mir Nitrosoterpen nach der Vorschrift von Tilden und Shenstone dar, indem ich rectificirtes Terpentinoel (1 Theil) in ½ Theil Chloroform löste und unter Kühlung auf — 10° Nitrosylchlorid einleitete. Von Zeit zu Zeit wurden Proben von der Lösung genommen und mit Methylalkohol gefällt. Als sich die Masse des so erhaltenen Niederschlages nicht mehr vermehrte, wurde die ganze Reactionsflüssigkeit mit Holzgeist versetzt, der entstandene Niederschlag rasch abfiltrirt, mit Weingeist gewaschen und auf dem Thonteller getrocknet.

Der so erhaltene Körper schmolz bei 103° und war dem Nitrosylchloridhesperiden sehr ähnlich. Seine Eigenschaften stimmten mit den Angaben Tilden's überein. Dieser Körper wurde nun einige Zeit mit Alkohol und wenig Aetzkali (in alkoholischer Lösung zugesetzt) gekocht. Nachdem kein unverändertes Nitrosylchloridhesperiden mehr nachzuweisen war, verdünnte ich mit Wasser. Es schied sich ein öliger Körper aus, der bald erstarrte. Gereinigt schmolz er bei 129°, war also Nitrosoterpen.

Einwirkung von Salzsäure auf Nitrosoterpen.

Durch die Behandlung von Nitrosoterpen mit Salzsäuregas hoffte ich zu einem Isomeren des Hydrochlorcarvoxims zu gelangen. Ich verfuhr bei diesem Versuche genau in derselben Weise wie bei der Darstellung des Letzteren. Nitrosoterpen wurde in Methylalkohol gelöst und getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet, so lange, als es absorbirt wurde. Dann goss ich das Ganze in Wasser und sammelte den Niederschlag auf dem Filter; nachdem er abgepresst war, wurde er aus heissem Ligroin umkrystallisirt. Der Körper zeigte sich darin sowohl in der Hitze als auch in der Kälte bedeutend löslicher als Hydrochlorcarvoxim. Er krystallisirte aus diesem Lösungsmittel in würfelförmigen Krystallen, die bei 129° schmolzen; es war also wahrscheinlich wieder das Ausgangsmaterial, Nitrosoterpen, erhalten worden. Diese Vermuthung wurde durch eine Chlorprobe bestätigt, es war in dem Körper

kein Chlor nachzuweisen. Eine Analyse ergab, dass wirklich reines Nitrosoterpen $C_{10}H_{15}NO$ vorlag.

0,2586 *gr* Substanz gaben 20.5 *ccm* feuchten Stickstoff bei 23° *C* und 723,5 *mm* Druck.

	Gefunden:	Berechnet:
N	8,49 %	8,48 %

Natriumsalz des Nitrosoterpens,

$C_{10}H_{14}NONa$.

Um zu prüfen, ob sich das Nitrosoterpen wie ein Isonitrosokörper verhalte (ähnlich wie das Nitrosohesperiden), versuchte ich zunächst sein Natriumsalz darzustellen. Zu dem Zwecke löste ich eine abgewogene Menge Nitrosoterpen in möglichst wenig absolutem Alkohol und setzte die nöthige Menge Natriumalkoholat zu. Auf Zusatz eines grossen Ueberschusses von Aether schied sich ein fast weisser Körper in feinen Nadeln aus. Derselbe wurde rasch abgesaugt und im Vacuum getrocknet. Er war äusserst zersetzlich, an der Luft bräunte er sich rasch und wurde gänzlich zerstört. Da er wegen dieser Zersetzlichkeit nicht weiter gereinigt werden konnte, so wurde er, in obiger Weise getrocknet, der Analyse unterworfen.

0,5885 *gr* Substanz gaben 0.2420 *gr* Natriumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet:
Na	13,14 %	12,30 %

Es war somit das Natriumsalz in folgender Weise entstanden:

$$C_{10}H_{14}NOH + C_2H_5ONa = C_2H_5OH + C_{10}H_{14}NONa$$

Dieses spricht dafür, dass das Nitrosoterpen eine Oximidoverbindung ist von der Formel $C_{10}H_{14}NOH$, es wäre vielleicht passend als *Pinoxim* zu bezeichnen.

Methyläther des Nitrosoterpens,

$C_{10}H_{14}NOCH_3$.

Um weitere Stützen für die Ansicht, dass im Nitrosoterpen eine Oximidoverbindung vorliege, zu haben und vielleicht einige Anhaltspunkte zum Vergleiche dieser Verbindung mit dem Carvoxim zu erhalten, stellte ich den Methyläther des Nitrosoterpens dar. Zu dem Zwecke löste ich etwas von dem letztern in Alkohol und fügte die berechnete Menge Natriumalkoholat hinzu. Es bildeten sich bald Kryställchen von Jodnatrium. Zur Vervollständigung der Reaction wurde noch etwas auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Wasser verdünnt. Es schied sich ein braunes Oel aus, das in Aether aufgenommen wurde. Ich wusch dasselbe dann mit sehr verdünnter Natronlauge, um unangegriffenes Nitrosoterpen zu entfernen, und dann tüchtig mit Wasser, trocknete dasselbe und verdampfte den Aether im Vacuum. Es hinterblieb ein braunes Oel, dessen Geruch auffallend ähnlich dem des Methyläthers des Carvoxims war. Es schien sich der Methyläther des Nitrosoterpens gebildet zu haben: $C_{10}H_{14}NOCH_3$. Er war aber noch leichter zersetzlich, als der entsprechende des Carvoxims. An der Luft schieden sich bald Krystalle aus dem Oel aus, die bei 129° schmolzen und sich in Säuren und Alkalien lösten. Sie waren also wohl nichts Anderes als Nitrosoterpen.

Um das Nitrosoterpen weiter auf sein Verhalten zu prüfen und möglicherweise einige Schlüsse auf seine Constitution ziehen zu können, unterwarf ich dasselbe der Behandlung mit Säurechloriden und Brom.

Ich brachte es zunächst mit Benzoylchlorid zusammen, indem ich hoffte, dadurch zu einer, dem Carvoximbenzoyläther entsprechenden Verbindung zu gelangen. Allein Benzoylchlorid schien zersetzend zu wirken, es bildeten sich immer chlorhaltige Körper, gewöhnlich in Form von braunen zähen Harzen, aus denen keine bestimmte Verbindung zu gewinnen war.

Dasselbe Resultat erzielte ich durch Behandlung von Nitrosohesperiden mit Acetylchlorid.

Ich versuchte nun noch, das Nitrosoterpen zu bromiren und verfuhr dabei in genau derselben Weise, wie bei den entsprehenden Versuchen mit Carvoxim. Allein in der Kälte wirkte das Brom gar nicht ein und in der Wärme bildete es unter starker Bromwasserstoffentwickelung harzige Substitutionsproducte.

Es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, das Isomere des Carvols, von dem sich das Pinoxim ableitet, zu erhalten. Ich beobachtete zwar beim Erwärmen von Pinoxim mit verdünnter Schwefelsäure das Auftreten eines aromatischen Geruches, doch konnte ich den Träger desselben noch nicht isoliren.